

L4 ANSWER 1 OF 3 CAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS on STN
 AN 1996:721467 CAPLUS
 DN 126:35959
 TI Manufacture of colored cement concrete products
 IN Yoshimoto, Yoshio; Kimoto, Takayuki; Nakamizu, Takahiro; Nakajima, Yoshinori
 PA Ube Industries, Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C04B041-65
 ICS E04C002-04
 ICA C23C022-00
 CC 58-2 (Cement, Concrete, and Related Building Materials)
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 08259357	A2	19961008	JP 1995-59043	19950317 <--
PRAI	JP 1995-59043		19950317		
AB	The concrete products having color coatings from metal nitrates, metal chlorides, metal acetates, metal sulfamates, and/or ammonium metal sulfates, or their reaction products are manufactured by mixing the metal salts with (water-sol) oxidizers or treating the surface with (aqueous) oxidizers before or after forming the color coatings.				
ST	concrete coloring nitrate oxidizer; chloride oxidizer concrete coloring; acetate oxidizer concrete coloring; sulfamate oxidizer concrete coloring; ammonium sulfate concrete coloring oxidizer				
IT	Coating process Coloring Concrete Oxidizing agents (oxidizer in manufacture of colored concrete product from metal salt)				
IT	1305-79-9, Calcium peroxide 2180-18-9, Manganese acetate 7632-00-0, Sodiumnitrite 7646-79-9, Cobalt chloride, processes 7722-84-1, Hydrogen peroxide, processes 7761-88-8, Silver nitrate, processes 7775-09-9, Sodium chlorate 7778-54-3, Calcium hypochlorite 10402-23-0, Sulfuric acid; ammonium iron salt 14017-41-5, Cobalt sulfamate RL: PEP (Physical, engineering or chemical process); PROC (Process) (oxidizer in manufacture of colored concrete product from metal salt)				
RN	1305-79-9				
RN	2180-18-9				
RN	7632-00-0				
RN	7646-79-9				
RN	7722-84-1				
RN	7761-88-8				
RN	7775-09-9				
RN	7778-54-3				
RN	10402-23-0				
RN	14017-41-5				

L4 ANSWER 2 OF 3 WPIDS COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN
 AN 1996-502560 [50] WPIDS
 DNN N1996-423812 DNC C1996-157231
 TI Mfr. of coloured cement concrete prod. - by forming coloured film of metallic salt and/or reaction prod. on surface of cement-concrete prod..
 DC L02 Q44
 PA (UBEI)-UBE IND-LTD
 CYC 1
 PI JP 08259357 A 19961008 (199650)* 5p C04B041-65 <--
 ADT JP 08259357 A JP 1995-59043 19950317
 PRAI JP 1995-59043 19950317

IC ICM C04B041-65
ICS E04C002-04
ICA C23C022-00
AB JP 08259357 A UPAB: 19961211
A coloured film of a metallic salt and/or a reaction prod., is formed on a surface of a cement concrete prod. An oxidising agent is added to the metallic salt, or the surface of the prod. is treated by an oxidising agent before or after the formation of the coloured film.
ADVANTAGE - Weather resistance, durability and colour tone stability are improved.
Dwg.0/0
FS CPI GMPI
FA AB
MC CPI: L02-A07; L02-D14N; L02-D14P

L4 ANSWER 3 OF 3 JAPIO (C) 2003 JPO on STN
AN 1996-259357 JAPIO
TI PRODUCTION OF COLORED CEMENT CONCRETE PRODUCT
IN YOSHIMOTO YOSHIO; KIMOTO TAKAYUKI; NAKAMIZU TAKAHIRO; NAKAJIMA YOSHINORI
PA UBE IND LTD
PI JP 08259357 A 19961008 Heisei
AI JP 1995-59043 (JP07059043 Heisei) 19950317
PRAI JP 1995-59043 19950317
SO PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined Applications, Vol. 1996
IC ICM C04B041-65
ICS E04C002-04
ICA C23C022-00
AB PURPOSE: To provide a method for efficiently producing a colored cement concrete product by promoting coloring without causing bad coloring, having excellent long-term stability of color tone, weather resistance and durability, free from peeling, efflorescence phenomena, etc.
CONSTITUTION: In forming a colored coating film consisting essentially of a metal salt such as a metal nitrate, a metal chloride, a metal acetate, a metal sulfamate, a metal ammonium sulfate, etc., and/or its reaction product on the surface of a cement concrete product, an oxidizing agent is added to the metal salt or the surface of the cement concrete product is treated with the oxidizing agent before or after formation of the colored coating film.
COPYRIGHT: (C)1996,JPO

=>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-259357

(43) 公開日 平成8年(1996)10月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B	41/65		C 0 4 B	41/65
E 0 4 C	2/04		E 0 4 C	2/04
// C 2 3 C	22/00		C 2 3 C	22/00

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-59043

(22) 出願日 平成7年(1995)3月17日

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72) 発明者 吉本 良夫

山口県宇部市西本町1丁目12番32号 宇部
興産株式会社宇部本社内

(72) 発明者 城元 孝之

山口県宇部市西本町1丁目12番32号 宇部
興産株式会社宇部本社内

(72) 発明者 中水 高博

山口県宇部市西本町1丁目12番32号 宇部
興産株式会社宇部本社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色セメントコンクリート製品の製造方法

(57) 【要約】

【目的】本発明は、発色不良等がなく発色を促進させ、長期間の色調安定性、耐候性、耐久性がよく、剥がれ、白華現象等のない着色セメントコンクリート製品を効率よく製造する方法に関する。

【構成】本発明は、セメントコンクリート製品の表面に金属硝酸塩、金属塩化物、金属酢酸塩、金属スルファミン酸塩、金属硫酸アンモニウム塩等の金属塩を使用して着色皮膜を形成させるにあたり、金属塩に酸化剤を添加するかもしくは着色皮膜を形成させる前又は形成後に表面を酸化剤で処理することを特徴とする着色セメントコンクリート製品の製造法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】セメントコンクリート製品の表面に金属硝酸塩、金属塩化物、金属酢酸塩、金属スルファミン酸塩、金属硫酸アンモニウム塩よりなる群から選択された金属塩及び又はその反応生成物を主成分とする着色皮膜を形成させるにあたり、前記金属塩に酸化剤を添加するかもしくは着色皮膜を形成させる前又は形成後に表面を酸化剤で処理することを特徴とする着色セメントコンクリート製品の製造方法。

【請求項2】セメントコンクリート製品の表面に金属硝酸塩、金属塩化物、金属酢酸塩、金属スルファミン酸塩、金属硫酸アンモニウム塩よりなる群から選択された金属塩を使用して着色皮膜を形成させるにあたり、水可溶性の酸化剤を前記金属塩水溶液に添加して使用するかもしくは着色皮膜を形成させる前又は形成後に表面を酸化剤の水溶液で処理することを特徴とする着色セメントコンクリート製品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、金属塩を使用して着色セメントコンクリート製品を製造する方法に関する。さらに詳しくは本発明は、セメントモルタル、コンクリートパネル、ブロック、パイル、タイル、目地、セメントコンクリート建築物、構築物等のモルタル及び又はコンクリート製品の表面を化学的に処理して発色を促進させ、生成した着色皮膜（層）が剥離したりせず、かつ長期の耐候性、安定性に優れた着色セメントコンクリート製品を容易に効率よく製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】セメントコンクリート製品は、建築、土木分野で大量に使用されているが、近年は自然との調和、景観への関心の高まりから、環境に配慮した着色セメントコンクリート製品が強く望まれるようになってきた。

【0003】従来着色セメントコンクリート製品を製造する方法としては、①製品の製造時に顔料をセメント等の原料と混合して製造する方法、②製品の表面に所定の色の塗料や顔料のエマルジョンを刷毛塗りしたり吹き付けたりして塗布する方法等が知られている。しかしながら、①の原料と混合する方法は多量の顔料を必要とするだけでなく高価な白色セメントを使用しなければ着色効果がでず、自然な色合いをだすのが難しい等の難点がある。また②の塗料を塗布する方法による場合は、塗膜の剥離が生じ易い、耐候性が劣る等の他に、多量の有機溶剤が使用されるためその取扱や安全衛生上にも問題があり、また自然な色合いをだすのが難しい。

【0004】また前記①、②の方法とは別に、特開昭48-68620号公報には、③セメント製品の表面に硫酸マンガン、硫酸鉄等の金属硫酸塩の水溶液を塗布して発色、着色する方法についての記載がある。この方法は

化学的な反応を利用する方法であるため、①、②の方法の難点は改善することができるが、色が経時的に変化したりして色調が安定するまでに長時間を要し、また特に製造後長期間経過したセメントコンクリート製品では発色しなかったり、発色が不十分で着色できなかったりし、この③の方法も改善の余地がある。

【0005】本発明者らの研究によると、③の金属硫酸塩を使用する方法の発色、着色機構の詳細は明らかではないが、セメントコンクリート製品中のセメントの水和反応によって生じた遊離 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が、金属硫酸塩と反応して金属水酸化物の微小結晶を生成して発色し、同時に生成する硫酸カルシウムや他の反応生成物と共にセメントコンクリート製品の表面層部のセメントコンクリートの微小な間隙に入り込み表面層を緻密化して微小結晶の水酸化物の塩特有の色の皮膜層を形成して着色していると推察される。また微小結晶の金属水酸化物は、水酸基が空気や水中の酸素と結合ないし置換してその一部は酸化物の微小結晶となって表面層に混在していると推察される。これらのことから、発色や色調が安定するまでに長時間を要するのは、発色がセメントコンクリート製品中から表面層部へしみ出る遊離 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の滲出速度、水酸化物生成反応速度、酸化物生成速度等に依存しており、これが徐々に発色が進む原因で、また製造後長期間経過したセメントコンクリート製品は、表面が中性化していたり乾燥しすぎている等のため、製品表面の活性度が低下していることが、発色不能や発色不良の原因になっていると推察される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、前述した点に鑑み、①～③の方法の難点を改良できる着色セメントコンクリート製品の製造方法を開発することを課題として、また③の金属硫酸塩を使用する方法の発色不良や色調の不安定性を改良することを課題として鋭意研究を重ねた。その結果、金属硝酸塩、金属塩化物、金属酢酸塩、金属スルファミン酸塩、金属硫酸アンモニウム塩に酸化剤を添加して使用すると、またセメントコンクリート製品に着色皮膜（層）を形成させる前又は形成させた後、表面を酸化剤で処理すると、発色が促進され、早期に強固な着色皮膜（層）の生成を促して安定した色調の着色皮膜（層）を形成させることができ、皮膜が剥離したりせず、長期の耐候性、安定性に優れた着色セメントコンクリート製品を容易に効率よく製造することができること、さらにはセメントコンクリート製品の白華現象をも防止でき、また前記課題も解決できることを知見し、本発明に到った。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、セメントコンクリート製品の表面に金属硝酸塩、金属塩化物、金属酢酸塩、金属スルファミン酸塩、金属硫酸アンモニウム塩よりなる群から選択された金属塩及び又はその反応生成

物を主成分とする着色皮膜を形成させるにあたり、前記金属塩に酸化剤を添加するかもしくは着色皮膜を形成させる前又は形成後に表面を酸化剤で処理することを特徴とする着色セメントコンクリート製品の製造方法に関する。また本発明は、セメントコンクリート製品の表面に金属硝酸塩、金属塩化物、金属酢酸塩、金属スルファミン酸塩、金属硫酸アンモニウム塩よりなる群から選択された金属塩を使用して着色皮膜を形成させるにあたり、水可溶性の酸化剤を前記金属塩水溶液に添加して使用するかもしくは着色皮膜を形成させる前又は形成後に表面を酸化剤の水溶液で処理することを特徴とする着色セメントコンクリート製品の製造方法に関する。

【0008】本発明が適用できるセメントコンクリート製品としては、その種類、形状、大きさ等に特に制限はなく、例えばセメントモルタル、コンクリートパネル、ブロック、パイル、タイル、目地、セメントコンクリート建築物、構築物等のセメントモルタル製品、セメントコンクリート製品であれば、いずれにも又いずれの箇所にも適用することができる。また本発明による着色セメントコンクリート製品の製造は着色施行現場で行っても、セメントコンクリート製品の製造工場で行ってもよい。

【0009】本発明において金属硝酸塩、金属塩化物、金属酢酸塩、金属スルファミン酸塩、金属硫酸アンモニウム塩としては、水溶性の、好ましくは周期律表1B族、6A族、7A族及び8族よりなる群から選択された水可溶性の前記金属塩が使用される。これら金属塩の具体例としては、硝酸銅、硝酸銀、硝酸クロム、硝酸コバルト、硝酸鉄、硝酸ニッケル、硝酸マンガン、塩化クロム、塩化マンガン、塩化コバルト、塩化鉄、酢酸コバルト、酢酸鉄、酢酸マンガン、スルファミン酸コバルト、硫酸鉄アンモニウム、硫酸クロムアンモニウム、硫酸ニッケルアンモニウム、硫酸マンガンアンモニウム等の水可溶性の金属塩を挙げることができる。金属塩は、1種使用しても、複数種併用して使用してもよい。

【0010】金属塩は、溶液状態、一般には水溶液としてセメントコンクリート製品の表面に、含浸及び又は塗布する。含浸及び又は塗布すると発色してセメントコンクリート製品の表面に着色皮膜が生成する。含浸及び又は塗布後蒸気養生するとさらに発色は促進される。含浸及び又は塗布の方法は、特に制限されないが普通には例えば刷毛塗り、吹きつけ、ディッピング等の方法が採用される。含浸及び又は塗布の操作は、1回でも複数回繰り返して行ってもよい。また部分的に金属塩の種類を変えて含浸及び又は塗布してもよい。これらの操作によって種々の着色模様をつけることができる。

【0011】金属塩水溶液として使用する場合の濃度は、セメントコンクリート製品への金属塩の含浸、塗布量によっても異なるが、2重量%（無水物基準）以上から飽和濃度以下の範囲、好ましくは5～30重量%の範

囲から色調を考慮して適宜選択使用される。一般に濃度が低いほど色調が淡く高くなるにつれて色調が濃くなるが、濃度が2重量%未満ではほとんど着色しない。また金属塩のセメントコンクリート製品への含浸、塗布量は、セメントコンクリート製品の表面状態、金属塩の種類や金属塩水溶液の濃度等によっても異なるが、金属塩水溶液として製品表面積1m²当たり1～150g、好ましくは20～100gが好適である。含浸、塗布量が少なすぎると着色が十分でなく、また過度に多くしても特に色調に大きな変化はない。

【0012】また本発明において、セメントコンクリート製品の白華現象をも抑制できるのは、製品中のアルカリ分が内部から表面に溶出するのを緻密化された表面層及び着色皮膜によって遮られるためと推察される。

【0013】本発明において酸化剤は、金属塩に酸化剤を添加する方法で使用しても、セメントコンクリート製品に金属塩及び又はその反応生成物を主成分とする着色皮膜を形成させる前又は形成後に、表面を酸化剤で処理する方法で使用してもよい。

【0014】酸化剤処理は、一般には酸化剤として固体又は液体状の酸化力を有する化合物を溶液状態で使用し、好ましくは酸化剤として強酸化性の水溶液を使用し、これを金属塩の水溶液に加えた混合液をセメントコンクリート製品の表面に含浸及び又は塗布する方法、セメントコンクリート製品の表面に金属塩の着色皮膜を生成させる前及び又は生成させた後に、強酸化性の水溶液を含浸及び又は塗布する方法で行われる。酸化剤として固体状のものは適当な溶媒に溶解させて溶液状態、例えば水溶液にして使用される。酸化力があまり弱すぎるものを使用すると発色促進効果はほとんどない。含浸及び又は塗布の方法は特に制限されないが、普通には例えば刷毛塗り、吹きつけ、ディッピング等の方法が採用される。含浸及び又は塗布の操作は、1回でも複数回繰り返して行ってもよい。

【0015】酸化剤の水溶液の含浸及び又は塗布量（使用量）は、セメントコンクリート製品の表面状態、酸化剤の種類や濃度等によっても異なるが、処理する製品表面積1m²当たり20～2000g/m²、好ましくは50～500g/m²が好適である。含浸及び又は塗布量が少なすぎると、その効果が期待できず、また過度に多すぎると金属塩成分がセメントコンクリート製品内部に浸透し難くなるので前記範囲が好適である。また酸化剤の水溶液としては、一般には酸化剤の濃度が0.5～30重量%のものが使用される。

【0016】酸化剤処理に使用される酸化剤としては、固体又は液体状の酸化力を有する化合物であれば使用できるが、水溶液等溶液状態にしたときに強酸化性を示す化合物が好適に使用される。酸化剤の代表例としては、例えば過酸化水素、亜硝酸ナトリウム、過酸化カルシウムやさらし粉、亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸ナトリ

ウム、塩素酸ナトリウムの如き塩素酸塩類を挙げることができる。

【0017】なお、着色処理後、さらにアクリル系、ポリウレタン系、アクリルシリコン系、フッ素系等合成樹脂上塗り材で表面処理すると、長期間にわたって安定色調が得られる。

【0018】

【発明の効果】本発明によると、発色不良等がなく発色が促進され、強固な着色皮膜層の生成を早期に促して安定した色調の着色皮膜を形成させることができ、皮膜が剥離したりせず、長期の耐候性、安定性に優れた着色セメントコンクリート製品を容易に効率よく製造することができ、さらにはセメントコンクリート製品の白華現象をも防止できる。

【0019】

【実施例】各例において、促進耐候の試験は、JIS・A1415「プラスチック建築材料の促進暴露試験方法」に準じて、長さ150mm、幅70mm、厚さ20mmの試料を用い、サンシャインカーボン、ブラックパネル温度 $63 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 、湿度50%RH、スプレーサイクル60分中12分降雨の条件で行った。

【0020】実施例1

30×30×3cmの型枠に、普通ポルトランドセメント：砂＝1：2（重量比）、水セメント比（W/C）＝0.45（重量比）のセメントモルタルを流し込み、一夜湿空養生した後脱型し、更に一夜湿空養生し次いで90日間気中養生を行ってセメントパネルを製造した。セメントパネルに、濃度23重量%の酢酸マンガンを水溶液を100g/m² 吹きつけ、パネルが湿潤している間に濃度3重量%の過酸化水素水溶液を50g/m² 吹きつけて含浸させると、直ちに発色して表面に褐色の着色皮膜が生成した。パネルを室温に放置して1時間後に促進耐候500時間に匹敵する褐色の皮膜を有する着色セメントパネルを得た。この着色セメントパネルは、1年以上屋外に放置しても褐色の色調は安定しており、また褪色や白華現象なども認められなかった。

【0021】実施例2

実施例1の濃度23重量%の酢酸マンガンを水溶液の代わ

りに、濃度28重量%硫酸鉄アンモニウム水溶液を使用した他は、実施例1と同様にして着色皮膜を有する着色セメントパネルを得た。パネルは、過酸化水素水溶液の吹きつけ後直ちに発色して表面に赤褐色の着色皮膜が生成し、室温に1時間放置後に促進耐候500時間に匹敵する赤褐色の皮膜を有していた。またこの着色セメントパネルは、1年以上屋外に放置しても赤褐色の色調は安定しており、また褪色や白華現象なども認められなかった。

10 【0022】実施例3

セメントパネルに、濃度3重量%の過酸化水素と濃度23%酢酸マンガンを水溶液とを1：1（重量比）で混合した溶液を100g/m² 吹きつけた他は、実施例1と同様にして室温に放置して1時間後に促進耐候500時間に匹敵する褐色の皮膜を有する着色セメントパネルを得た。この着色セメントパネルは、実施例1と同様に1年以上屋外に放置しても褐色の色調は安定しており、また褪色や白華現象なども認められなかった。

【0023】比較例1

20 実施例1の過酸化水素水溶液を使用せず、濃度23重量%の酢酸マンガンを水溶液を80g/m² 吹きつけた他は、実施例1と同様にして着色セメントパネルの製造を試みた。吹きつけた酢酸マンガンを水溶液が乾燥するに従いパネル表面に薄い褐色の皮膜が生成したが、促進耐候500時間に匹敵する褐色に至らなかった。その後、屋外に放置したところ、徐々に色調が褐色化し、半年から1年かけて実施例1と同程度の褐色へと変化した。

【0024】実施例4～8

30 表1に記載の金属塩水溶液50g/m² 及び酸化剤の水溶液50g/m² を使用した他は、実施例2と同様にして着色セメントパネルを得た。その結果各パネルは、実施例1と同様、室温に放置して1時間後に促進耐候500時間に匹敵する着色皮膜を有していた。また得られた各着色セメントパネルは、実施例1と同様に1年以上屋外に放置しても色調は安定しており、また褪色や白華現象なども認められなかった。

【0025】

【表1】

実施例	7 金属硫酸塩水溶液		8 酸化剤の水溶液		得られた着色 セメントパネルの色
	水溶液の種類	濃度 重量%	水溶液の種類	濃度 重量%	
4	酢酸マンガン	23	亜硝酸ナトリウム	10	褐色
5	硫酸鉄アンモニウム	28	塩素酸ナトリウム	10	赤褐色
6	塩化コバルト	13	さらし粉	1	オリーブ緑色
7	スルファミン酸コバルト	24	過酸化カルシウム	1	オリーブ緑色
8	硝酸銀	30	過酸化水素	3	黒色

【0026】実施例9

セメントパネルに、濃度3重量%の過酸化水素水溶液を50g/m²塗布後、パネルが湿潤している間に濃度23重量%の硫酸マンガン水溶液を50g/m²塗布した。他は、実施例1と同様にして室温に放置して1時間後に促進耐候500時間に匹敵する着色(褐色)の皮膜を有する着色セメントパネルを得た。この着色セメントパネルは、実施例1と同様に1年以上屋外に放置しても褐色*

*の色調は安定しており、また褪色や白華現象なども認められなかった。

【0027】実施例10

実施例1と同様にして着色セメントパネルを製造した後、さらに透明なシリコン系樹脂で表面をトップコートした。この着色セメントパネルは、3年以上屋外に放置しても製造時の褐色の色調を保っており、色調の変化、褪色、白華現象などは全くみられなかった。

フロントページの続き

(72)発明者 中嶋 義則

山口県宇部市西本町1丁目12番32号 宇部
興産株式会社宇部本社内